

Tabelle III.

No.	Name des Fettstoffes	Die procentischen Gewichtsveränderungen (Zunahme = +, Abnahme = -)			Bemerkungen
		betrugen	nach		
			2 Stunden	weiteren 20 Stunden	
1.	Rohes Rüböl, frisch . . . . .	+ 0,12	+ 1,08	—	mässige Harzbildung
2.	Gekochtes Leinöl . . . . .	+ 0,26	+ 0,97	—	starke Harzbildung
3.	Raffin. Rüböl . . . . .	- 0,13	+ 0,57	—	mässige Harzbildung
4.	Rohes Rüböl, ältere Waare . .	- 0,14	+ 0,55	—	desgl.
5.	Raffin. Rüböl . . . . .	- 0,10	+ 0,51	—	desgl.
6.	Rohes Rüböl, noch ältere Waare	- 0,02	+ 0,42	—	desgl.
7.	Rindstalg . . . . .	- 0,04	+ 0,34	—	desgl.
8.	Rohes Leinöl . . . . .	—	+ 0,19	—	starke Harzbildung
9.	Deutsch. halbgereinigtes Rinder- klauenöl . . . . .	— 0,23	— 0,06	— 0,96	mässige Harzbildung
10.	Baumwollsaatöl, alte Waare . .	- 0,52	- 0,43	- 0,27	starke Harzbildung
11.	Amerik. raff. Rinderklauenöl .	- 0,08	- 0,40	- 1,57	mässige Harzbildung
12.	Amerik. raff. Schmalzöl . . .	- 0,08	- 0,56	—	desgl.
13.	Baumöl . . . . .	- 0,15	- 0,77	- 1,66	schwache Harzbldg.
14.	Rohes deutsches Rinderklauenöl	- 0,67	- 1,40	—	keine Harzbildung
15.	Amerik. rohes Schmalzöl . . .	- 0,21	- 1,44	—	desgl.
16.	Russ. Mineral-Maschinenöl . .	- 0,83	- 2,00	—	desgl.
17.	Triolein (techn.) . . . . .	- 1,53	- 3,34	—	desgl.
18.	Raff. Harzöl . . . . .	- 6,00	- 17,20	—	sehr starke Harzbldg.

zusprechen sind. Im Olivenöl nimmt Hazura (d. Z. 1888, 697) ein Verhältniss der Ölsäure zur Linolsäure von etwa 13:1 an. Das Verhältniss der Ölsäure zu den an Wasserstoff ärmeren Säuren würde also sein

beim Leinöl	1:19
- Baumwollsaatöl	1:1,5
- Olivenöl	1:0,075.

Dementsprechend ist die Harzbildung beim Leinöl und Baumwollsaatöl sehr stark, beim Olivenöl nur gering, und ebenso ist die bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende Sauerstoffabsorption bez. Gewichtszunahme beim Leinöl bedeutend (= 1,130 vergl. Tabelle I), beim Baumwollsaatöl wesentlich geringer (= 0,546) und beim Baumöl = 0.

Schliesslich mag hier das Ergebniss eines Versuches mitgetheilt werden, bei welchem rohes Leinöl abwechselnd der Einwirkung höherer Wärmegrade und dem oxydirenden Einfluss der Luft bei gewöhnlicher Temperatur ausgesetzt wurde. Es fanden hierbei folgende procentisch berechnete Gewichtsveränderungen (Abnahme = —, Zunahme = +) statt:

nach	6stündigem Erhitzen auf 100°	= - 0,433 Proc.
nach weiterem	6 " " " 100°	= + 0,162 "
"	6 " " " 100°	= + 0,096 "
"	3tägigem Stehen im grossen Glocken-Exsiccator.	= + 0,090 "
"	10tägigem Stehen an der Luft (im Dunkeln)	= + 0,865 "
"	6stündigem Erhitzen auf 100°	= - 0,734 "
"	8tägigem Stehen an der Luft (im Lichte)	= + 0,836 "
"	6stündigem Erhitzen auf 100°	= - 0,517 " u. s. f.

Es ergibt sich hieraus also deutlich, dass die Oxydation des Leinöls unter Bildung geringer Mengen relativ leichtflüchtiger Producte stattfindet, so dass bei gewöhnlicher Temperatur und bei länger andauern-

der Erhitzung Gewichtsvermehrung, bei kürzerer Erhitzung des schon zum Theil oxydirten Öles dagegen Gewichtsverminderung stattfindet. Vermuthlich ist diese Gewichtsverminderung theilweise auf Anhydritbildung der Oxyfettsäuren zurückzuführen.

### Quantitative Bestimmung des Salpeterstickstoffs.

Chemisches Laboratorium von Alberti & Hempel, Magdeburg.

Die Mittheilungen von E. Fricke-Münster (S. 239 d. Z.) veranlassten uns, unter Mitwirkung unseres Assistenten Dr. Ph. Löhr die Ulsch'sche Methode zur Bestimmung des Salpeterstickstoffs einer eingehenden Prüfung zu unterziehen.

Wir befolgten bei unseren Versuchen die Ulsch'sche Vorschrift mit der geringen Abänderung, dass wir, um dadurch die Fehler-

grenze zu verringern, die doppelte Substanzmenge — 1 g — und die doppelten Mengenverhältnisse von Schwefelsäure und Ferrum hydrog. reductum anwandten. Es wurden demgemäss stets 50 cc der Substanzlösung

(20 g zu 1000 cc) in einem 7 bis 800 cc-Kolben (wie dieselben bei allen Ammoniakdestillationen von uns verwandt werden) mit 10 g Ferrum hydrog. reductum zusammengebracht und dann mit 20 cc der vorgeschriebenen Schwefelsäure (1 V. Schwefelsäure und 2 V. Wasser) übergossen. Der Kolben wurde nun sofort mit einem birnenförmigen Glasstopfen verschlossen und die

Flüssigkeit nach wenigen Minuten Stehen mit kleiner Flamme zum Sieden erhitzt und bei dieser Temperatur 6 bis 8 Minuten (bedeutend längere Kochzeit kann Verluste hervorrufen) erhalten. Nach der Verdünnung mit 100 bis 150 cc Wasser und Übersättigung mit 60 cc Natronlauge (1,25 spec. G.) wurde in gewöhnlicher Weise abdestillirt.

**Versuch I:** Kalisalpeter, chemisch rein.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gefunden:	13,90	13,82	13,84	13,84	13,82	13,84 Proc. Stickstoff.
	Im Mittel: 13,84 Proc. Stickstoff.					
	Berechnet: 13,85 - -					

**Versuch II:** Natronsalpeter, chemisch rein.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gefunden:	16,45	16,48	16,45	16,48	16,48	16,45 Proc. Stickstoff.
	Im Mittel: 16,465 Proc. Stickstoff.					
	Berechnet: 16,47 - -					

**Versuch III:** Natronsalpeter, chemisch rein mit Zusatz von gleichen Mengen von schwefelsaurem Natron und Chlornatrium (20 g Natronsalpeter + 20 g schwefelsaurem Natron + 20 g Chlornatrium à 1000 cc).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gefunden:	16,44	16,49	16,46	16,46	16,46	16,44 Proc. Stickstoff.
	Im Mittel: 16,46 Proc. Stickstoff.					
	Berechnet: 16,47 - -					

**Versuch IV:** Künstliches Gemenge aus stickstofffreiem Superphosphat mit chemisch reinem Natronsalpeter.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gefunden:	8,03	8,03	8,00	8,06	8,00	8,00 Proc. Stickstoff.
	Im Mittel: 8,02 Proc. Stickstoff.					
	Zugesetzte Menge: 8,00 - -					

**Versuch V:** Künstliches Gemenge aus stickstofffreiem Superphosphat mit chemisch reinem schwefelsauren Ammoniak und chemisch reinem Natronsalpeter.

A: Ammoniakstickstoff, direct mit Natronlauge übersättigt und abdestillirt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gefunden:	4,03	4,00	4,03	4,03	4,00	4,06 Proc. Stickstoff.
	Im Mittel: 4,025 Proc. Stickstoff					} Ammoniakstickstoff.
	Zugesetzte Menge: 4,00 - -					

B: Salpeterstickstoff: 50 cc Lösung wurden nach Ulsch'scher Methode behandelt:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gefunden:	8,03	8,03	8,03	8,00	8,03	8,00 Proc. Gesamt- (Ammoniak + Salpeter) Stickstoff.
	Im Mittel: 8,02 Proc. Gesamt- (Ammoniak + Salpeter) Stickstoff.					

Ab: ermittelter Ammoniakstickstoff: 4,025 -  
Im Mittel: 3,995 - Salpeterstickstoff.  
Zugesetzte Menge: 4,00 - -

**Versuch VI:** Künstliches Gemenge aus stickstofffreiem Superphosphat mit chemisch reinem schwefelsauren Ammoniak, chemisch reinem Natronsalpeter und organischen Stickstoffverbindungen von bekanntem Gehalt.

A: Ammoniakstickstoff (wie bei Versuch V bestimmt).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gefunden:	4,03	4,00	4,03	4,03	4,00	4,03 Proc. Stickstoff.
	Im Mittel: 4,02 Proc. Ammoniakstickstoff.					
	Zugesetzte Menge: 4,00 - -					

B: Salpeterstickstoff (wie bei Versuch V bestimmt).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gefunden:	8,03	8,06	8,03	8,03	8,03	8,06 Proc. Ammoniak- + Salpeterstickstoff.
	Im Mittel: 8,04 Proc. Ammoniak- + Salpeterstickstoff.					
Ab: ermittelter Ammoniakstickstoff:	4,02	-	-	-	-	
	Im Mittel: 4,02 - Salpeterstickstoff.					
	Zugesetzte Menge: 4,00 - -					

C: Organischer Stickstoff (die Bestimmung des Gesamtstickstoffes wurde in 1 g Substanz nach der Methode von Dr. Förster ausgeführt).

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Gefunden:	12,03	12,06	12,03	12,00	12,03	12,03 Proc. Gesamtstickstoff.
	Im Mittel: 12,03 Proc. Gesamtstickstoff.					
Ab: ermittelter Ammoniak- + Salpeterstickstoff:	8,04	-	-	-	-	
	Im Mittel: 3,99 - organischer Stickstoff.					
	Zugesetzte Menge: 4,00 - -					

Aus diesen Versuchen folgt mit aller Sicherheit, dass nach der Ulsch'schen Methode

1. die directe Bestimmung des Salpeterstickstoffs im Kali- und Natronsalpeter mit aller Schärfe möglich ist,

2. dass bei dieser Methode das Vorhandensein von schwefelsauren und Chlor-Alkalien ohne Einfluss auf die Richtigkeit des Analysenbefundes ist, und

3. dass bei Anwendung derselben Methode sich der Gehalt an Salpeterstickstoff sowohl im Gemenge mit Superphosphat, als auch mit Ammoniak- und organischem Stickstoff für sich genau ermitteln lässt.

Wir bitten nun die Herren Collegen, welche sich auf Versuchsstationen und in Handelslaboratorien vielfach mit Stickstoffbestimmungen in Salpetern und Salpetersuperphosphaten beschäftigen, die Ulsch'sche Methode, welche an Raschheit und Exactheit der Ausführung sich jeder derartigen Methode an die Seite stellen kann, ihrerseits wiederholten Prüfungen zu unterziehen. Wir glauben mit Recht, diese Methode in obiger Ausführungsweise als diejenige bezeichnen zu dürfen, welche bei einer allgemeinen Einführung der lange angestrebten directen Bestimmung des Salpeterstickstoffs — bei Salpeteranalysen wird ja leider noch immer meistens die höchst ungenaue, indirecte Bestimmung, die Differenzmethode, angewandt — durch einheitlichen Beschluss anzunehmen ist.

### Zur Glycerinbestimmung nach dem Verfahren von Benedikt und Zsigmondy.

Von

Carl Mangold.

Obwohl die Methode der Glycerinbestimmung durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nach der Vorschrift von Benedikt und Zsigmondy (Chem. Ztg. 1885, 975), wie jetzt fast allgemein anerkannt wird, sehr befriedigende Resultate liefert, so ist dieselbe in ihrer Ausführung doch etwas umständlich und kann, falls man zur Zerstörung des Überschusses an Kaliumpermanganat soviel Schwefligsäure anwendet, dass die Flüssigkeit sauer wird, zu Irrthümern Anlass geben.

Reducirt man hingegen statt mit Schwefligsäure nach Allen<sup>1)</sup> mit Natriumsulfit,

<sup>1)</sup> Allen, Commercial Analysis.

so kann eine solche Zerstörung der Oxalsäure durch die gleichzeitige Anwesenheit von Manganhyperoxyd und freier Schwefligsäure nicht eintreten.

Einfacher gestaltet sich die Methode, wenn man statt der Schwefligsäure das Wasserstoffhyperoxyd anwendet, wie dies Herbig<sup>2)</sup> neuerdings vorgeschlagen hat. Ich habe Herbig's Verfahren geprüft und als genau und leichter durchführbar gefunden, als die ursprüngliche Methode von Benedikt und Zsigmondy. Doch lässt sich dessen Ausführung noch einfacher gestalten, indem das Erhitzen nach dem Zusatz der Kaliumpermanganatlösung überflüssig ist, ferner das Kochen der Flüssigkeit nach dem Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd wegen des starken Stossens besser nach dem Abfiltriren des Niederschlages vorgenommen wird. Ausserdem ziehe ich es mit Allen vor, nur einen aliquoten Theil der Flüssigkeit abzufiltriren.

Es lässt sich daher die Glycerinbestimmung in folgender Weise am zweckmässigsten ausführen:

Es werden 0,2 bis 0,4 g Glycerin in einem Literkolben mit etwa 300 cc Wasser und 10 g Kaliumhydrat versetzt und hierauf in der Kälte unter Umschütteln soviel von einer 5 proc. Kaliumpermanganatlösung zufließen gelassen, als der einundeinhalbfachen theoretischen Menge entspricht (somit auf 1 Th. Glycerin 6,87 Th. Kaliumpermanganat). Man lässt etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde bei gewöhnlicher Temperatur stehen und setzt dann unter Vermeidung eines grösseren Überschusses Wasserstoffhyperoxyd hinzu, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos geworden ist. Man füllt bis zur Marke an, schüttelt den Kolbeninhalt tüchtig durch und filtrirt 500 cc der Flüssigkeit durch ein trockenes Filter ab. Das Filtrat wird in einem Kochkolben  $\frac{1}{2}$  Stunde lang erhitzt, um alles Wasserstoffhyperoxyd zu zerstören, auf etwa 60° abkühlen gelassen und nach Zusatz von Schwefelsäure mit Chamäleon titirt.

Ich habe mit einem Glycerin, welches nach der Bestimmung des specifischen Gewichtes einen Gehalt von 96 Proc  $C_3H_8O_3$  aufwies, genau nach dieser Vorschrift gearbeitet und fand 96,58 bez. 96,11 Proc. Weiter führe ich die Resultate von Bestimmungen an, bei welchen vor Zusatz des Wasserstoffhyperoxydes erhitzt wurde. Diese Resultate liefern zugleich den Beweis, dass das Erhitzen nach Zusatz von Kaliumpermanganat überflüssig ist.

<sup>2)</sup> Herbig: Beiträge zur Glycerinbestimmung, Leipzig 1890.